

В.А. КАЧАНОВ, канд. хим. наук, **Ю.Б. ДАНИЛОВ**, докт. техн. наук,
Е.К. ГВОЗДИКОВА, **В.Ю. КОЗИН**,
О.В. ПАНАСЕНКО, ОАО «УкрНИИХиммаш», г. Харьков, Украина

ГРАФИТОВЫЕ ПРОКЛАДОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В статті наведені властивості графітових прокладок, які знаходять широке застосування в хімічній та нафтопереробній промисловості. Досліджено вплив контакту графіту з нержавіючими сталями і показана можливість використання графітових прокладок для хімічних та нафтопереробних підприємств.

В статье приведены свойства графитовых прокладок, которые находят широкое применение в химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Исследовано влияние контакта графита с нержавеющей сталью и показана возможность использования графитовых прокладок для химических и нефтеперерабатывающих предприятий.

In the article the properties of graphite gaskets, which are widely used in chemical and petroleum industries. The influence of graphite contact with stainless steel and the possibility of using graphite gaskets for chemical and oil refineries.

Решаемые проблемы:

Крупнейшие мировые поставщики и проектировщики оборудования для нефтеперерабатывающих заводов, такие как “Shell”, “Axens”, “ABB” и другие в последнее время ограничили применение прокладочных материалов, содержащих асбест, таких как паронит, в связи с канцерогенными свойствами асбеста. Альтернативой таким прокладочным материалам являются материалы из терморасширенного графита, например «Графлекс».

Терморасширенный графит был разработан компанией UCAR Carbon Co. Inc более 30 лет назад. Применение графитовых уплотняющих материалов (прокладок и сальниковых набивок и фольги), в том числе графитовых, в различных конструкциях и оборудовании связано с необходимостью уплотнения фланцевых соединений, разъемов, валов, штоков и др. работающих в агрессивных и абразивных средах.

Гибкий терморасширенный графит может быть использован сам по себе, как набивочный и уплотнительный материал, или усилен различными ма-

териалами, такими, как нержавеющая сталь, фторопласт, арамидные. акриловые, хлопчатобумажные волокна или стекловолокно, чтобы повысить его потребительские свойства.

В настоящее время ограничены рациональные и обоснованные методы оценки химической стойкости углеграфитовых материалов и ресурса работы изделий из них. Единственный достоверный, но длительный метод – эксплуатационная проверка изделий в рабочих условиях [1, 2].

Поскольку графит является электропроводящим материалом и обладает электроположительным потенциалом порядка +0,36 В, то появляется реальная возможность возникновения контактной коррозии при эксплуатации контактирующих пар графит – конструкционный металлический материал в растворах электролитов.

Термодинамическая вероятность возникновения контактной коррозии металлов, уплотненных графитовыми прокладками определяется разностью стандартных электродных потенциалов контактируемых материалов. Однако реальная возможность и реальные скорости контактной коррозии определяются главным образом не разностью электродных потенциалов контактируемых материалов в конкретной агрессивной среде, а кинетикой протекания катодных и анодных реакций, соотношением площадей катодных и анодных участков контактируемых материалов, характеристиками агрессивной среды.

Поэтому нами были проведены испытания металлографитовых прокладок в тестовых растворах, применяемых для исследования стойкости материалов в условиях нефтеперерабатывающей промышленности.

В таблице 1 приведены характеристики различных материалов в некоторых электролитах [3, 4].

Таблица 1

Металл	Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал, В (по НВЭ)	Потенциал коррозии металлов в некоторых электролитах, В (НВЭ)		
			0,1 N HCL	0,1 N NaOH	3 % NaCL
Fe	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	- 0,43	- 0,328	- 0,161	- 0,255
Cr	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$	- 0,74	- 0,039	- 0,412	- 0,032
Ni	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$	- 0,25	- 0,31	- 0,128	- 0,023
Cu	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	+ 0,337	+ 0,154	- 0,027	+ 0,07
Ti	$\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	- 1,63	-	-	+ 0,4
C		+ 0,3	-	-	-

Как видно из таблицы, углерод обладает довольно большим положительным потенциалом, его контакт с железом и сплавами на его основе может вызвать увеличение коррозионного разрушения металлов.

Это обусловлено, прежде всего, тем, что в паре металл – графит последний является эффективным катодом, обладая развитой поверхностью, графит адсорбирует посторонние анионы, а также кислород, являющийся мощным катодным деполяризатором, определяющим коррозионный процесс в нейтральных и щелочных средах.

Электрохимическое поведение графитопластов, особенно в контакте с металлическими деталями, практически не изучено. В отдельных работах приводятся данные о стандартных потенциалах углепластиков в агрессивных средах, однако детального исследования механизма контактной коррозии авторы не дают.

В связи с этим, мы проводили исследования в модельных условиях, приближенных к производственным по содержанию агрессивных компонентов, в том числе сероводорода.

В отличие от металлических конструкционных материалов, коррозия которых происходит на границе металл – среда, коррозия композиционных материалов протекает как на поверхности материала, так и в объеме материала, куда агрессивная среда проникает в результате диффузии.

В качестве критерия коррозии композиционных неметаллических материалов принимаются:

- изменения массы образца, связанного с его растворением или заполнением его внутренних пустот агрессивной средой;
- изменения линейных размеров образца (набухание), вызванные разрывом внутренних связей, расширением пор и др.

Постановка исследований.

Исследования коррозионной стойкости и эффективности работы пары металл – графитовая прокладка проводили гравиметрическим и электрохимическим методом.

Исследованиям подвергались прокладки и контактирующий металл в объеме раствора, а также прокладки в виде пакетов: прокладка – сплав 06ХН28МДТ, прокладка – сталь 12Х18Н10Т, прокладка – сталь 09Г2С. Графитовые прокладки зажимали между двумя образцами металла с помощью болтов из фторопласта 4.

Исследования проводили в растворе 3 %-ной соляной кислоты и по стандарту NACE (национальная ассоциация коррозионистов Америки) ТМ-02-84 в растворе, содержащем 5 % NaCl и 0,5 % CH₃COOH, насыщенном H₂S до 3000 мг/л (рН раствора 3,0 – 3,8). Указанный раствор применяется для тестовых исследований конструкционных материалов в агрессивных средах нефтепереработки, содержащих сероводород.

Продолжительность испытаний – 650 часов.

Электрохимические исследования проводили с помощью потенциостата П-5827М в электрохимической ячейке без разделения катодного и анодного пространств. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлор-серебряный электрод, вспомогательный электрод – платина. Все потенциалы приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода.

Исследования химической стойкости графитовых листов, графитовой сальниковой набивки, армированной стекловолокном, и армированной стекловолокном и инконелевой проволокой проводили гравиметрически в 1 N-ных растворах серной кислоты и едкого натра, а также в газовом конденсате при комнатной температуре.

Результаты исследований.

Исследования химической стойкости образцов графитовых листов и сальниковой набивки при комнатной температуре в 3 %-ной соляной кислоте, в 1 N-ных растворах серной кислот и едкого натра, в газовом конденсате и в тестовом растворе NACE показали, что после 650 часов испытаний вес образцов практически не изменился. Растворы не окрасились. Таким образом, в этих условиях материал относится к классу стойких («С»). Образцы графитовой сальниковой набивки, армированной стекловолокном, в 1 N-ном растворе едкого натра показала пониженную стойкость и относится к классу относительно стойких («ОС»).

Спектральный анализ армирующего металла прокладок показал, что он содержит 16,7 % Cr, 3,5 % Ni, 9,0 % Mn, 0,4 % Si и по химическому составу близок к сталям типа 12X17АГ4 и 12X18Н10Т (ГОСТ 5632).

Исследования влияния графита на коррозионную стойкость различных металлов в тестовом растворе NACE показали (табл. 2), что после 1000 часов испытаний образцы из стали Ст. 3 в контакте с графитом корродировали со скоростью 0,62 мм/год, в то время, как скорость коррозии образцов этой же стали в объеме раствора составила 0,22 мм/год.

Таблица 2

Влияние контакта с графитовой прокладкой на коррозионную стойкость сталей в тестовом растворе NACE

Марка стали	Скорость коррозии, мм/год	
	В объеме	В контакте с графитом
Сталь Ст. 3	0,22	0,62
09Г2С	0,35	0,45
09Г2СЮЧ	0,088	0,231

Низколегированная сталь 09Г2С корродирует с меньшей скоростью, чем сталь Ст. 3. Как и для стали Ст. 3 наблюдается повышение скорости коррозии стали в контакте с графитовой прокладкой ($\Pi = 0,45$ мм/год) по сравнению со скоростью коррозии в объеме раствора ($\Pi = 0,35$ мм/год).

Исследование более стойкой к сероводородной коррозии стали 09Г2СЮЧ, легированной алюминием и редкоземельными элементами, при общем увеличении коррозионной стойкости показало аналогичную тенденцию поведения стали в контакте с графитовой прокладкой ($\Pi = 0,191$ мм/год) и в объеме раствора ($\Pi = 0,088$ мм/год).

Результаты электрохимических исследований представлены в таблице 3.

Таблица 3

Электродные потенциалы сталей и графита в контакте с металлами и в объеме тестового раствора NACE

Материал	Электродный потенциал, В (НХСЭ)				
	Металла	графита	Металла в контакте с графитом	Графита в контакте с металлом	Компромиссный потенциал
06ХН28МДТ	- 0,12	-	- 0,12	- 0,12	- 0,12
12Х18Н10Т	- 0,43	-	- 0,41	- 0,41	- 0,41
09Г2С	- 0,40	-	- 0,36	- 0,36	- 0,36
12Х17АГ4	- 0,135	-	- 0,11	- 0,11	- 0,11
Графит	-	+ 0,02	-	-	-

Как видно из таблицы, на всех металлах за исключением сплава 06ХН28МДТ в тестовом растворе NACE наблюдается незначительный рост электродного потенциала, что свидетельствует о том, что стали являются анодом и в водных растворах могут подвергаться повышенному коррозионному разрушению поверхностей металла при контакте с графитом.

В безводных апротонных средах, в том числе в средах нефтепереработки, электродные процессы затруднены, и разница потенциалов не должна оказывать значительного воздействия на коррозионную стойкость сталей, не следует ожидать эффективной коррозии в работе пары металл – графит, и их контакт во фланцевых соединениях, уплотнении зазоров и т.д. не является коррозионно-опасным.

Проведенные промышленные испытания прокладок из графитовой фольги, листового армированного графита и сальниковой графитовой набивки в условиях ЗАО «ЛИНИК», ООО «Солнцедаровское НПП», ЗАО «Укртатнафта», ЗАО «УБСП Фобос» и ОАО «Херсоннефтепереработка» показали достаточную работоспособность уплотнительных графитовых материалов на основе терморасширенного графита в средах нефтепереработки.

Анализ результатов промышленных испытаний и опыта применения графитовых уплотняющих материалов производства для уплотнения насосов, трубопроводов, запорной арматуры нефтеперерабатывающих и химических предприятий Украины показал их достаточную работоспособность и химическую стойкость.

На основании проведенных исследований графитовых прокладочных материалов, были рекомендованы для применения на нефтеперерабатывающих предприятиях Украины, на что получены соответствующие заключения Госгорнадзорохрантруда.

Выводы:

1. Проведенные исследования показали достаточно высокую химическую стойкость графитовых прокладок и сальниковых набивок в исследованных средах.

3. В безводных апротонных средах, в том числе в средах нефтепереработки, электродные процессы затруднены не следует ожидать эффективной коррозии в работе пары металл – графит, и их контакт во фланцевых соединениях, уплотнении зазоров и т.д. не является коррозионно-опасным.

3. Уплотнительные материалы из терморасширенного графита, могут быть рекомендованы для оборудования химической и нефтеперерабатывающей промышленности Украины.

4. Применение сальниковых набивок армированных стекловолокном в щелочных средах ограничено, и их применение должно рассматриваться в каждом конкретном случае.

Список литературы: 1. Молчанов Б.И. Углепластики / Б.И. Молчанов, П.А. Чукаловский, В.Я. Варшавский. – М.: Химия, 1985. – 208 с. 2. Чукаловский П.А. Защита оборудования от коррозии в производстве искусственных волокон / П.А. Чукаловский. – Мытищи: НИИТЭХИМ, 1981. – 178 с. 3. Акимов Г.В. Основы теории коррозии металлов / Г.В. Акимов. – М.: Metallurgizdat, 1946. – 276 с. 4. Розенфельд И.П. Коррозия и защита металлов / И.П. Розенфельд. – М.: Metallurgizdat, 1969. – 583 с.

Поступила в редколлегию 25.03.10

УДК 658.516.2

Ю.Б. ДАНИЛОВ, докт. техн. наук, **В.В. ПРОГОЛАЕВ**,
А.Н. СУЛИМА, канд. техн. наук,
В.А. ФЕДОРЧЕНКО, ОАО «УкрНИИхиммаш», г. Харьков, Украина

АКТУАЛИЗАЦИЯ ФОНДА НОРМАТИВНЫХ ДОКУМЕНТОВ НА ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В статті пропонується інформація щодо розроблених ВАТ «УкрНДІхіммаш» галузевих стандартів Мінпромполітики України, які актуалізовані відповідно до чинних на сьогодні нормативних документів. Розроблення стандартів проводилось відповідно до Закону України «Про стандартизацію», Закону України «Про стандарти, технічні регламенти та процедури оцінки відповідності», постанови КМУ від 01.03.06 р. № 1395 «Про створення центральними органами виконавчої влади фондів нормативних документів у відповідній сфері діяльності», Планів стандартизації Мінпромполітики України та НДР «Розроблення нормативних документів Мінпромполітики (устаткування для хімічної промисловості)».

В статье предлагается информация о разработанных ОАО «УкрНИИхиммаш» отраслевых стандартах Минпромполитики Украина, которые актуализованы соответственно к действующим на сегодня нормативным документам. Разработка стандартов проводилась согласно Закона Украины «Про стандартизацию», Закона Украины «О стандартах, технических регламентах и процедуре оценки соответствия», постановления КМУ от 01.03.06 г. № 1395 «О создании центральными органами исполнительной власти фондов нормативных документов в соответствующей сфере деятельности», Планов стандартизации Минпромполитики Украины и НИР «Разработка нормативных документов Минпромполитики (оборудование для химической промышленности)».

In the article the information developed by "JSC UkrNDIhimmmash" industry standard MIP Ukraine, which actualized in accordance with applicable regulations to the present. Development of standards was conducted according to the Law of Ukraine "On standardization" Law of Ukraine "On standards, technical regulations and conformity assessment procedures, the CMU of 01.03.06, № 1395" On creation of central executive bodies fund regulations in the relevant area of "Industrial Policy of Ukraine plans standardization and research:" Development regulations MIP (equipment for chemical industry).